

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP04/615

REC'D 13 JUL 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 26 767.0

Anmeldetag: 13. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätz-
lösungen zur Verwendung beim Ätzen oder Beizen
von Kupfer oder Kupferlegierungen sowie eine Vor-
richtung zur Durchführung desselben

IPC: C 23 F, C 25 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen zur Verwendung beim
5 Ätzen oder Beizen von Kupfer oder Kupferlegierungen sowie eine Vorrichtung zur
Durchführung desselben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösun-
10 gen zur Verwendung beim Ätzen oder Beizen von Kupfer oder Kupferlegierungen
sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bei der Behandlung von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen ist das Ät-
zen bzw. Beizen ein wichtiger Schritt.

15 So sind besonders bei der Herstellung von Leiterplatten eine Vielzahl von Ätzschrit-
ten notwendig. So wird zum Beispiel zur Strukturierung von Leiterbahnen die Leiter-
platte mit einem Photolack beschichtet, anschließend belichtet und entwickelt, so
dass die dann freiliegenden Kupferbereiche durch geeignete Ätzverfahren entfernt
20 werden können. Diese Ätzverfahren sind in der Leiterplattenfertigung seit langem
bekannt. Im Handbuch der Leiterplattentechnik, Leuze Verlag, 1982, ist z.B. be-
schrieben, dass Ätzlösungen enthaltend FeCl_3 oder CuCl_2 Verwendung finden, da
die Ätzraten im Bereich von ca. $35 \mu\text{m}/\text{min}$ liegen.

25 Die Reaktionsgleichung $\text{Cu} + 2 \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2 \text{FeCl}_2$ zeigt, dass das 3-wertige
Eisenchlorid das Cu oxidiert, was danach als Cu^{2+} in Lösung geht.

Bei den Ätzverfahren zur Strukturierung von Leiterplatten werden im Allgemeinen
Kupferschichtdicken zwischen 15 bis $40 \mu\text{m}$ oder mehr entfernt, wodurch die Kupfer-
30 konzentration zunimmt, während Fe(III) verbraucht wird und dementsprechend die
Ätzrate abnimmt. Zur Erhaltung einer konstanten Ätzrate ist ein System notwendig,
dass während des Betriebes ständig frische Ätzlösung zuführt, um die Konzentration
von Fe(III) nachzudosieren. Allerdings ist das nur bis zu einer gewissen Kupferlast in
der Ätzlösung möglich. Um ein kontinuierliches Arbeiten zu gewährleisten wird daher

ständig eine gewisse Menge der verbrauchten Lösung entnommen. Durch dieses „feed&bleed“ pegelt sich dann ein konstantes Verhältnis zwischen Fe(III) und der Kupferkonzentration in der Ätzlösung ein. Bei der Verwendung von FeCl_3 bildet sich im Bad CuCl_2 , was ebenfalls Kupfer auflöst. Da nun zwei ätzwirksame Elemente in der Lösung vorhanden sind, wird zur Regelung der Nachdosierung das Redoxpotential der Lösung gemessen und die Nachdosierung auf die örtlichen Anforderungen eingestellt. Allerdings hat dies einen hohen Verbrauch an Ätzlösung zur Folge und die verbrauchte Lösung muss außerhalb der Behandlungskammer aufgefangen werden.

Zur Regenerierung des Ätzmediums muss das Kupfer aus der Lösung entfernt werden. Durch die hohe Konzentration von Kupfer in der Lösung bietet sich ein Verfahren an, bei dem Kupfer elektrolytisch auf einer Kathode abgeschieden wird. Dabei entsteht aber im Gegenzug Chlorgas an der Anode, was zu massiven Umwelt- und Sicherheitsauflagen führt. Außerdem ist auf Grund der hohen Kupferkonzentration eine sehr hohe Stromdichte erforderlich, um ausreichend viel Kupfer aus der Lösung zu entfernen. Daher werden die Ätzlösungen großindustriell aufbereitet, da eine Verwendung vor Ort beim Leiterplattenhersteller aus diesem Grund nicht wirtschaftlich ist. Weiterhin muss das vorhandene Fe(II)Cl_2 wieder zu Fe(III)Cl_3 reoxidiert werden. Dies geschieht unter erheblichem technischen Aufwand indem der verbrauchten Ätzlösung Chlorgas zugeführt wird, wodurch sich wieder FeCl_3 bildet.

Neben dem Entfernen vollständiger Kupferschichten werden bei der Herstellung von Leiterplatten auch Verfahren angewendet, die auf eine Oberflächenbehandlung abzielen. Dabei werden nur einige wenige Mikrometer von der Kupferoberfläche entfernt, um die Kupferoberfläche für den nachfolgenden Prozess optimal zu präparieren. Diese Lösungen werden zumeist als Mikroätze bezeichnet.

Ebenso wird zur Reinigung von Behandlungsgut vor der Metallisierung in der Regel ein so genannter Ätzreiniger verwendet. Oxidative Ätzmedien finden ebenfalls bei der Entmetallisierung von Cu und dessen Legierungen in den verschiedensten Prozessschritten Anwendung. Die oben beschriebenen Verfahren haben dazu allerdings eine zu hohe Ätzrate. Außerdem sind sie stark korrosiv, so dass die behandelte Oberfläche augenblicklich am Luftsauerstoff oxidiert wird.

Daher werden für die Oberflächenbehandlung andere Ätzmedien verwendet, die eine Ätzrate von ca. $1 \mu\text{m}/\text{min}$ haben. Am gebräuchlichsten sind z.B. Natriumpersulfat (NaPS), Caroat (KSO_5) oder andere Persulfate in Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Methansulfonsäure (MSA) und Kombinationen daraus sowie

5 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Durch die heutigen Anforderung in der Leiterplattentechnik bezüglich hoher Frequenzen und damit verbundener Impedanzkontrolle wird verstärkt nach neuen Verfahren gesucht, die eine kostengünstige Herstellung bei gleicher oder besserer Qualität gewährleisten. Dabei werden auch Prozesse untersucht, die einen lagenweisen Aufbau (Sequential Build Up, SBU) einer Mehrlagenleiterplatte möglich machen. Dabei wird sich der Einsatz von Mikroätzen erhöhen. Um auch dabei die Kosten niedrig zu halten, und ggf. Umweltauflagen zu genügen, ist es notwendig geeignete Recyclingsysteme bereitzustellen, um die Entstehung von Abwässern zu minimieren.

15

Ätzmedien bestehend aus H_2O_2 und Säuren haben das Problem einer begrenzten Standzeit, da die Cu-Konzentration ansteigt, sowie H_2O_2 durch Reduktion verbraucht wird. Zwar kann das Kupfer durch Ausfrieren gewonnen werden, allerdings erhält man Kupfersulfat, welches weiter behandelt werden muss, was wiederum eines erhöhten Energieaufwandes bedarf. So beschreibt z.B. die US 4,880,495 ein Verfahren zur Regeneration von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ durch Kristallisation.

20

Auf NaPS basierende Ätzlösungen werden in der Regel bei Erreichen einer kritischen Kupferkonzentration verworfen, was zu einer erhöhten Abwassermengenbehandlung führt.

25

Verwendet man eisenhaltige Ätzmedien, z.B. $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oder FeCl_3 , wird die Ätzrate maßgeblich durch die Fe(III)-Konzentration beeinflusst. Bei der Vorbehandlung oder Ätzen von Behandlungsgut mit Kupferbeschichtung wird allerdings Fe(III) zu Fe(II) reduziert und Cu(II) geht in die Lösung. In der Regel wird die Ätzlösung bei Erreichen einer bestimmten Cu-Konzentration verworfen und muss dann neu angesetzt werden.

30

Es wurden schon einige Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen unter Verwendung einer Elektrolysezelle vorgeschlagen:

Die US 4,265,722 beschreibt ein Verfahren, in dem Kupfer aus einer Ätzlösung durch eine von der Behandlungskammer separierte Elektrolysezelle geführt wird, um das Oxidationsmittel wieder anzureichern und Kupfer an der Kathode abzuscheiden. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass eine Verwendung von FeCl_3 nicht geeignet ist, da an der Anode Chlorgas entsteht, wobei dies durch die Einstellung des Verhältnisses von Cu(I) zu Cu(II) in engen Grenzen vermieden werden kann. Auch sind sehr hohe Stromdichten erforderlich, und das Cu schlägt sich schlammartig nieder. Weiterhin sind CuCl_2 und FeCl_3 sehr aggressiv gegenüber den üblichen Materialien, aus denen eine Behandlungszelle besteht. Daher wird die Verwendung von Ätzlösungen vorgeschlagen, die frei von Cl-Ionen sind. Dazu wird $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ verwendet, aber auch Eisenoxid, Eisencarbonat und Eisenammoniumsulfat wird erwähnt. Dadurch entsteht nur O_2 an der Anode, der an die Umgebung abgegeben wird. Die Bildung von Sauerstoff kann ebenfalls unterdrückt werden, wenn geringe Stromdichten verwendet werden. Allerdings werden der Lösung zur Erhöhung der Ätzrate elektrisch leitfähige Graphit- und Aktivkohlepulver beigemischt, welche vorher noch aufwändig bei hohen Temperaturen behandelt wurden. An der Anode erhalten diese Partikel ihre Ladung und unterstützen das chemische Ätzen des Kupfers elektrochemisch. Die Anode besteht aus einer Graphitröhre und ist von einem Diaphragma oder einer Ionenaustauschmembran umgeben. Die Ätzlösung fließt durch das Innere der Anode, wo das Oxidationsmittel wieder angereichert wird. Gleichzeitig gelangt die Lösung durch Poren in der Graphitröhre in den Kathodenbereich, wo dann Kupfer an der Kathode abgeschieden wird.

In der WO 00/26440 wird ein Verfahren beschrieben, in dem eine schwefelsaure Fe-Lösung zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen mit oder ohne Peroxodisulfat nach dem Beizen in einer von den Behandlungszellen getrennten Elektrolysezelle behandelt und dann wieder dem Beizbad zugeführt wird.

Dabei wird in der Elektrolysezelle kathodisch das eingelöste Kupfer abgeschieden und anodisch Fe(II) zu Fe(III) reoxidiert. Allerdings ist dabei eine strikte Separation der Lösung in Katholyten und Anolyten notwendig, da sonst das an der Anode ent-

standene Fe(III) an der Kathode elektrochemisch zu Fe(II) reduziert wird. Weiterhin kann das System nur mit geringen Stromdichten betrieben werden, um die Entstehung von O_2 zu vermeiden, der in die Umgebung abgelassen wird, was die oxidative Ätzwirkung des Mediums vermindern würde. Daher sind für ein gegebenes Volumen mehrere solcher Zellen notwendig. Die Trennung in Anolyten und Katholyten geschieht auch hier durch Ionenaustauschmembranen oder poröse Diaphragmen. Diaphragmen oder Membranen besitzen eine begrenzte Lebensdauer. Zusätzlich wird der elektrische Widerstand während der Elektrolyse erheblich erhöht, wodurch weitere Kosten für Gleichrichter und Leistung entstehen. Die Zufuhr der regenerierten Beizlösung ergibt sich aus dem benötigten Redoxpotential in der Behandlungskammer.

W.H. Parker beschreibt in Metal Program, V. 89, No. 5, May 1966, 133-134 die Regenerierung von eisensulfathaltigen Ätzbädern. Dabei wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} an der Anode oxidiert. Um zu verhindern, dass die Eisenionen zur Kathode wandern, an der sie reduziert würden, ist eine permselektive Membran vorgesehen.

Die oben erwähnten Beispiele beschreiben eine strikte Separation der Lösung in Katholyten und Anolyten, da sonst das an der Anode entstandene Fe(III) an der Kathode elektrochemisch zu Fe(II) reduziert und dadurch der Wirkungsgrad der Kupferabscheidung erheblich reduziert wird. Ebenfalls beschreiben die oben erwähnten Beispiele offene Kreisläufe, aus denen unter anderem der an der Anode gebildete Sauerstoff entweicht und somit nicht mehr der Gleichgewichtsreaktion zur Verfügung steht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen bereit zu stellen, das in einer kompakten Elektrolysezelle ohne aufwändige Trennung der Anolyten und Katholyten durch Diaphragmen oder Ionenaustauschmembranen durchgeführt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen zur Verwendung beim Ätzen oder Beizen von Kupfer oder Kupferlegierungen, das folgende Stufen umfasst:

(i) Einbringen der zu regenerierenden Ätzlösung von dem Ätzmodul in eine luftdicht geschlossene oder mit einer Anodenhaube (8) versehene Elektrolysezelle, umfassend eine inerte Anode (2), eine Kathode (1), Mittel (3) zum Entfernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer von der Kathode und Mittel (4) zum Auffangen und Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential, wobei die Elektrolysezelle keine Ionenaustauschermembran oder Diaphragma aufweist,

(ii) elektrolytisches Abscheiden des in der Ätzlösung enthaltenen Kupfers an der Kathode (1),

(iii) Oxidation des in der Ätzlösung enthaltenen Fe(II) zu Fe(III) an der Anode (2),

(iv) Entfernen des an der Kathode (1) abgeschiedenen Kupfers,

(v) Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential zur Verhinderung einer Rücklösung des Kupfers, und

(vi) Rückführung der so behandelten Ätzlösung in das Ätzmodul.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell sämtliche eisenhaltige Ätzmedien regeneriert werden. Solche Ätzlösungen sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in Handbuch der Leiterplattentechnik, Leuze Verlag, 1982, der US 4,265,722, der WO 00/26440 und der EP 794 69 beschrieben.

So beinhaltet z.B. eine Eisen(III)-chlorid-Ätze 300-450 g/l FeCl_3 und 100 ml/l HCl (32%), wobei eine Ätzrate von bis zu 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ bei einer Temperatur von 20-55°C erreicht wird.

Als Eisen(III)-sulfat-Ätze wird meist 1-60 g/l Fe(III) (z.B. als $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) und 60-250 g/l H_2SO_4 bei einer Temperatur von 20-55°C verwendet, wobei Ätzraten zwischen 0,1 und 1,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht werden.

Meist werden noch oberflächenaktive Substanzen wie z.B. Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol zugesetzt, um eine verbesserte Benetzung des Kupfers und somit ein gleichmäßigeres Ätzverhalten zu erreichen.

- 5 Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass in der Elektrolysezelle keine aufwändige Trennung durch ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschmembran vorgenommen werden muss.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise kleine Anodenflächen
10 verwendet, welche kleiner als die Kathodenoberfläche sind, da bei geeigneter Prozessführung das an der Anode entstehende Gas die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) unterstützt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Fe(III)-Konzentration in
15 der Behandlungszelle konstant zu halten und die Ätzlösung von Kupfer zu befreien, so dass eine konstante Ätzrate erhalten werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Figur 1 näher erläutert. Es zeigt:

20
Figur 1: eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 2: eine schematische Darstellung der Ätzrate in Abhängigkeit von der
25 Fe(III)-Konzentration.

Figur 3: eine schematische Darstellung des Verlaufs der Konzentration von Fe(III) und Cu(II) als Funktion der behandelten Kupferoberfläche.

30 In Figur 1 ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen schematisch dargestellt. Sie umfasst eine separate, luftdichte Elektrolysezelle mit einer Kathode (1) und einer inerten Anode (2), Mittel (3) zum Entfernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer von der Kathode, Mittel (4) zum Auffangen und Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential, einen Einlass-

stutzen (5) im unteren Bereich der Elektrolysezelle zwischen Kathode (1) und dem Mittel (4) zum Auffangen und zum Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential und einen Auslassstutzen (6).

- 5 Die Anode (2) besteht vorzugsweise aus einem Titan-Mischoxid oder ist platinbeschichtet.

Die Kathode (1) ist mit einer Vorrichtung (3) zum Entfernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer versehen. Beispielsweise kann die Kathode als rotierende Kathode ausgestaltet sein, die mit einem Abstreifblech versehen ist.

10 Dadurch kann das auf der Kathode abgeschiedene Kupfer entfernt und durch geeignete Maßnahmen aufgefangen werden. So umfasst die Elektrolysezelle Mittel (4) zum Auffangen des von der Kathode abgelösten Kupfers, beispielsweise einen unterhalb der Kathode angeordneten Auffangtrichter, wobei das Auffangmittel geeignet sein muss, mit einem elektrischen Potential beaufschlagt zu werden. Beispielsweise kann das Mittel (4) als elektrisch leitfähiger Auffangtrichter oder leitfähige Auffangwanne ausgestaltet sein.

20 Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die zu regenerierende Ätzlösung zunächst auf die Kathode der Elektrolysezelle trifft: Entsprechend ist ein Einlassstutzen (5) im unteren Bereich der Elektrolysezelle zwischen Kathode und dem Auffangmittel (4) vorgesehen. Das in der Ätzlösung enthaltene Kupfer wird dabei auf der Kathode abgeschieden, während an der inerten Anode das in der Lösung enthaltene Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird. Dadurch werden der Ätzlösung das Kupfer entzogen und Fe(III) -Ionen wieder zugeführt. Die so regenerierte Ätzlösung wird über einen Auslassstutzen (6) wieder in das Ätzmodul eingebracht.

30 Das auf der Kathode abgeschiedene Kupfer wird in der Auffangvorrichtung (4) gesammelt und kann über entsprechende Ventile (7) aus der Elektrolysezelle ausgebracht werden. Um die Rücklösung des Kupfers zu verhindern, wird es durch den leitfähigen Auffangtrichter bzw. die leitfähige Auffangwanne mit einem geeigneten Potential beaufschlagt. Das Potential sollte größer 0,35 V sein, um eine Rücklösung zu verhindern.

Der Durchfluss der zu regenerierenden Ätzlösung durch die Elektrolysezelle kann durch On-line-Messung der Fe(II)/Fe(III)-Konzentration oder durch On-line-Messung der Kupfer-Konzentration geregelt werden.

- 5 Entsprechende Verfahren zur Konzentrationsbestimmung, wie beispielsweise photometrische Verfahren oder Potentialmessungen, sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in den Anwenderhandbücher der Fa. Dr. Lange für die Photometrie bzw. der Fa. Metrohm für die Nutzung der Potentialmessung beschrieben.
- 10 Wie oben bereits erwähnt hängt die Ätzrate von der Fe(III)-Konzentration ab. Die Experimente in einem Volumen von 560 l haben gezeigt, dass Ätzraten zwischen 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ und 0,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht werden können, wenn die Fe(III)-Konzentration zwischen 1,3 g/l und 7,5 g/l eingestellt wird. Dies ist in Figur 2 dargestellt.
- 15 In einer modernen Fertigung werden überwiegend Ätzanlagen betrieben, die es erlauben, ein flaches Behandlungsgut horizontal durch die Behandlungsflüssigkeit zu bewegen. Die nachfolgenden Ausführungen gelten aber entsprechend auch für vertikale Anlagen. Um die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Vorrichtung zu demonstrieren, wird von einem horizontal betriebenen Ätzmodul ausgegangen, das in
- 20 der Lage ist, ein flaches Behandlungsgut, z.B. eine Leiterplatte, mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min durch dieses Modul zu bewegen. Das Volumen der Ätzlösung beträgt in diesem Beispiel 560 Liter.
- 25 Dieses Modul ist in der Lage, innerhalb einer Stunde 120 m² Kupferoberfläche zu behandeln, wobei 1 μm von dieser Oberfläche entfernt wird. Das heißt, dass das während dieser Zeit 560 l Ätzlösung ungefähr 1068 g Kupfer aufnehmen. Dabei wird allerdings Fe(III) zu Fe(II) oxidiert, was die Ätzrate beeinflusst.
- 30 Daher wird durch die erfindungsgemäße Vorrichtung wieder Fe(III) erzeugt, um im eingestellten Prozessfenster zu bleiben, das heißt voreingestellte Werte für den Fe(III)- und den Cu(II)-Gehalt zu erreichen.

Die mit Kupfer beladene und in der Fe(III)-Konzentration reduzierte Behandlungslösung trifft nun als erstes auf die Kathode. Dort treten dann zwei konkurrierende Pro-

zesse auf. Zum einen wird an der Kathode Kupfer abgeschieden und weiterhin das noch vorhandene Fe(III) zu Fe(II) reduziert. Dadurch wird der Wirkungsgrad der Kupferabscheidung, d.h. das Verhältnis der bereitgestellten Ladungsträger zur tatsächlich abgeschiedenen Kupfermenge, kleiner 100% sein. Welcher Prozess überwiegt
5 bzw. die Einstellung des Wirkungsgrades hängt von der Kupferkonzentration in der Lösung, der Anströmung der Lösung an die Kathode und dem Kathodenpotential ab.

Der Wirkungsgrad stellt sich in Abhängigkeit des kathodischen Potentials bzw. der kathodischen Stromdichte zwischen 0 und 90% ein. Ist die Kupferkonzentration noch
10 zu weit vom Sollwert entfernt, stellt sich ein kleiner kathodischer Wirkungsgrad ein, so dass sich die Cu-Konzentration aufbaut. In diesem Fall wird an der Kathode Fe(III) reduziert, so dass sich der Fe(II) -Gehalt weiter erhöht. Ist die Kupferkonzentration am Sollwert angekommen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Kupferabscheidung und der kathodischen Fe(III) -Reduktion ein, resultierend in einem kathodi-
15 schen Wirkungsgrad von 60-80%.

Im weiteren Verlauf strömt die beladene Ätzlösung an die Anode. In dem Fall, dass die Kupferkonzentration noch nicht den Sollwert erreicht hat, ist der Wirkungsgrad der Oxidationsmittel-Regenerierung an der Anode jedoch schon bei 100%, so dass
20 eine konstante Fe(III) -Konzentration erreicht wird mit konstanter Ätzleistung. An der Anode wird bei geringen Potentialen erst Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Steht aber an der Anode nicht genug Fe(II) zur Verfügung, so tritt zusätzlich Bildung von Gas, z.B. von Sauerstoff, wenn eine chlorfreie Lösung verwendet wird, ein. Um eine Verarmung an Fe(II) in der Nähe der Anode zu vermeiden, muss der Volumenstrom erhöht werden,
25 der immer wieder Fe(II) nachliefert.

Ist zu viel Fe(II) in der Lösung muss die anodische Stromdichte erhöht werden, um ausreichend Fe(II) pro Zeiteinheit zu oxidieren. Dies kann zu einer Erhöhung des Anodenpotentials führen. Allerdings setzt bei höheren Potentialen ebenfalls die Gas-
30 bildung (z.B. Sauerstoff) an der Anode ein.

Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist aber, dass sich die Plattierzelle in einem geschlossenen System befindet, aus dem das Gas (z.B. Sauerstoff) nicht entweichen kann, so dass auch das gelöste Gas die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) un-

terstützt und mithilft, die Fe(II)-Konzentration auf den Sollwert einzustellen. Aus Sicherheitsgründen ist für den Fall einer zu starken Gasentwicklung ein Überdruckventil vorgesehen, durch das ein Überschuss an Sauerstoff entweichen kann.

- 5 Bei einem Wirkungsgrad von 80% beispielsweise ergibt sich, dass ca. 10 A notwendig sind, um innerhalb einer Stunde ca. 9.5 g Kupfer aus der Lösung zu entfernen. Entsprechend braucht man 1000 A um ca. 950 g Kupfer abzuscheiden. Zum Abscheiden werden gängige Stromdichten zwischen 1 und 40 A/dm² angestrebt, vorzugsweise zwischen 10 und 25 A/dm², wodurch sich die Kathodenfläche bestimmt.
- 10 Das Kupfer wird mit einer geeigneten Vorrichtung von der Kathode entfernt und in einem Behälter unterhalb der Kathode und dem Einlaufstutzen aufgefangen. Da aber immer wieder Lösung aus der Behandlungskammer nachkommt, die Fe(III)-Ionen enthält, würde eine Rücklösung des Kupfers einsetzen. Dies wird verhindert, indem die Auffangwanne und somit auch das Kupfer mit einem Potential von mehr als
- 15 0,35 V beaufschlagt wird.

Figur 3 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von Fe(III) und Cu(II) in der Ätzkammer als Funktion der behandelten Kupferoberfläche. Da die hierbei verwendete Horizontalanlage mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min (60m²/h Zuschnitt) betrieben

20 wurde, entspricht diese Darstellung einem Zeitverlauf. Die erfindungsgemäße Vorrichtung wurde mit einer anodischen Stromstärke von 40 A/dm² und mit einer kathodischen Stromstärke von 20 A/dm² betrieben. Der Tank der Behandlungsflüssigkeit hatte ein Volumen von 560 Liter. Im Abschnitt I der Figur 3 ist die katodische Stromausbeute noch nicht ausreichend; im Abschnitt II befindet sich die geätzte Kupfer-

25 menge im Gleichgewicht mit der katodischen Kupferabscheidung; der Bereich III bezieht sich auf die Zeit nach der Abschaltung der Ätzkonstanter. Deutlich ist zu erkennen, wie die eingestellte Fe(III)-Konzentration von ca. 7,5 g/l über die gesamte Betriebsdauer der Regeneriereinheit gehalten wird. Auch sieht man sehr deutlich, wie der Cu(II)-Gehalt ansteigt und sich auf ca. 15 g/l einpegelt. In diesem Gleich-

30 wichtszustand wird genauso viel Kupfer vom Behandlungsgut geätzt (Ätzrate 1 µm/min Cu, Zeit 1 min) wie in der Regeneriereinheit ausplattiert wird. Wird die Einheit abgeschaltet (nach 30 m²/ltr.), so steigt der Cu(II)-Gehalt wieder an, während die Fe(III)-Konzentration absinkt und somit der Arbeitsbereich verlassen wird.

Die Elektrolyse kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Strompulsen betrieben werden. Gegebenenfalls kann die Stromdichte so hoch gewählt werden, dass O_2 bzw. Cl_2 entsteht. Da dieser aus dem geschlossenen System nicht entweichen kann, steht er zusätzlich zur Oxidation von überschüssigem $Fe(II)$ zur Verfügung.

5

Dadurch sind keine Diaphragmen oder Ionenaustauschmembranen notwendig und die Effizienz der Reoxidation wird soweit gesteigert, dass nur eine einzelne Zelle mit geringen Anodenflächen notwendig ist.

- 10 Neben einer wesentlich längeren Standzeit der Ätzlösung, in der kein Neuansatz notwendig ist, besteht ein weiterer Vorteil im Verzicht auf eine 2-stufige Vorreinigung, wenn man eine eisenhaltige Ätzlösung mit geeigneten Netzmitteln verwendet. Dadurch reduziert sich die benötigte Anzahl von Modulen in einer Anlage bzw. der Behandlungsschritte, was zu einer Kostenreduzierung führt.

15

Bezugsziffernliste

- | | | |
|----|---|---|
| | 1 | Kathode |
| | 2 | Anode |
| 20 | 3 | Mittel zum Entfernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer |
| | 4 | Mittel zum Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential |
| | 5 | Einlassstutzen |
| | 6 | Auslassstutzen |
| 25 | 7 | Ventil |
| | 8 | Anodenhaube |

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen zur Verwendung
5 beim Ätzen oder Beizen von Kupfer oder Kupferlegierungen, g e k e n n z e i c h -
n e t durch die folgenden Stufen:

10 (i) Einbringen der zu regenerierenden Ätzlösung von dem Ätzmodul in eine luft-
dicht geschlossene oder mit einer Anodenhaube (8) versehene Elektrolyse-
zelle, umfassend eine Kathode (1), eine inerte Anode (2), Mittel (3) zum Ent-
fernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer von der Kathode und Mittel
(4) zum Auffangen und Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Po-
tential, wobei die Elektrolysezelle keine Ionenaustauschermembran oder Dia-
phragma aufweist,

15 (ii) elektrolytisches Abscheiden des in der Ätzlösung enthaltenen Kupfers an der
Kathode (1),

20 (iii) Oxidation des in der Ätzlösung enthaltenen Fe(II) zu Fe(III) an der Anode (2),

(iv) Entfernen des an der Kathode (1) abgeschiedenen Kupfers,

25 (v) Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential zur Verhinderung
einer Rücklösung des Kupfers, und

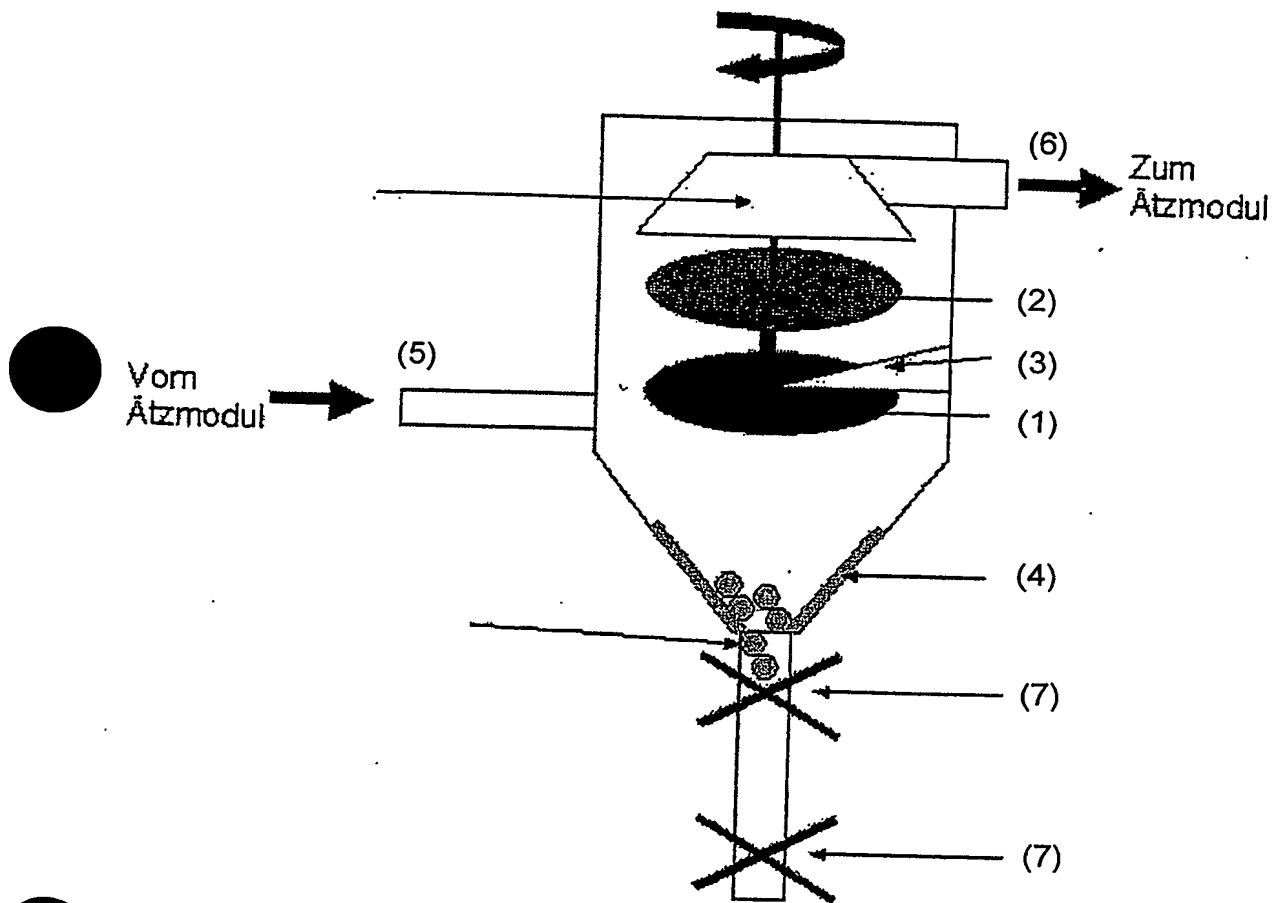
(vi) Rückführung der so behandelten Ätzlösung in das Ätzmodul.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man
den Durchfluss der Ätzlösung durch die Elektrolysezelle und/oder den durch die E-
30 lektrolysezelle fließenden Strom durch On-line-Messung der Fe(II)/Fe(III)-
Konzentration oder der Cu-Konzentration regelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Online-Bestimmung der Cu-Konzentration durch photometrische Verfahren oder durch Potentialmessung erfolgt.
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse in der Elektrolysezelle mittels Gleichstrom erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse in der Elektrolysezelle mittels Strompulsen erfolgt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ätzlösung zunächst zur Kathode und anschließend zur Anode strömen lässt.
- 15 7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1-6, umfassend eine separate, luftdichte oder mit einer Anodenhaube (8) versehene Elektrolysezelle mit einer Kathode (1) und einer inerten Anode (2), Mittel (3) zum Entfernen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer von der Kathode, Mittel (4) zum Auffangen und Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential, einen Einlassstutzen (5) im unteren Bereich der Elektrolysezelle zwischen Kathode (1) und dem
20 Mittel (4) zum Auffangen und zum Beaufschlagen des entfernten Kupfers mit einem Potential und einen Auslassstutzen (6), wobei die Elektrolysezelle keine Ionenaustauschermembran oder Diaphragma aufweist.
- 25 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Ventile (7) zur Entnahme des regenerierten Kupfers aufweist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode (1) als rotierende Kathode und das Mittel (3) als Abstreifblech aus-
30 gestaltet sind.
10. Anlage zum Ätzen oder Beizen von Werkstücken, umfassend eine Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 bis 9.

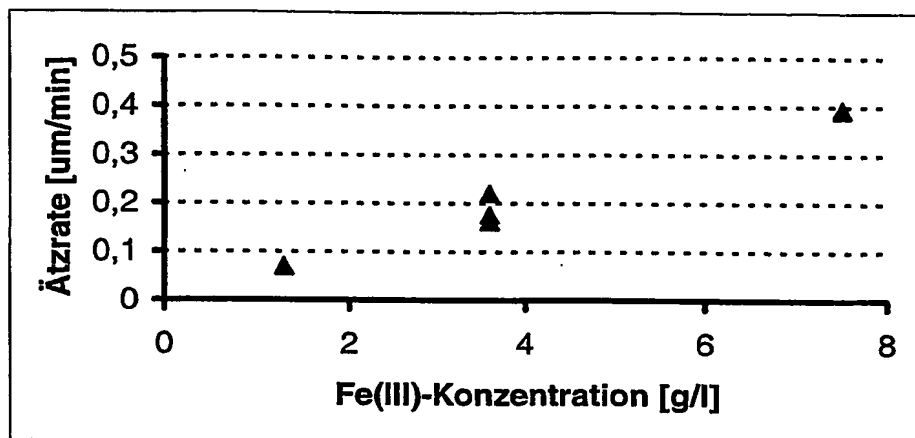
ZUSAMMENFASSUNG

Beschrieben wird ein Verfahren zur Regenerierung von eisenhaltigen Ätzlösungen zur Verwendung beim Ätzen oder Beizen von Kupfer oder Kupferlegierungen sowie
5 eine Vorrichtung zur Durchführung desselben.

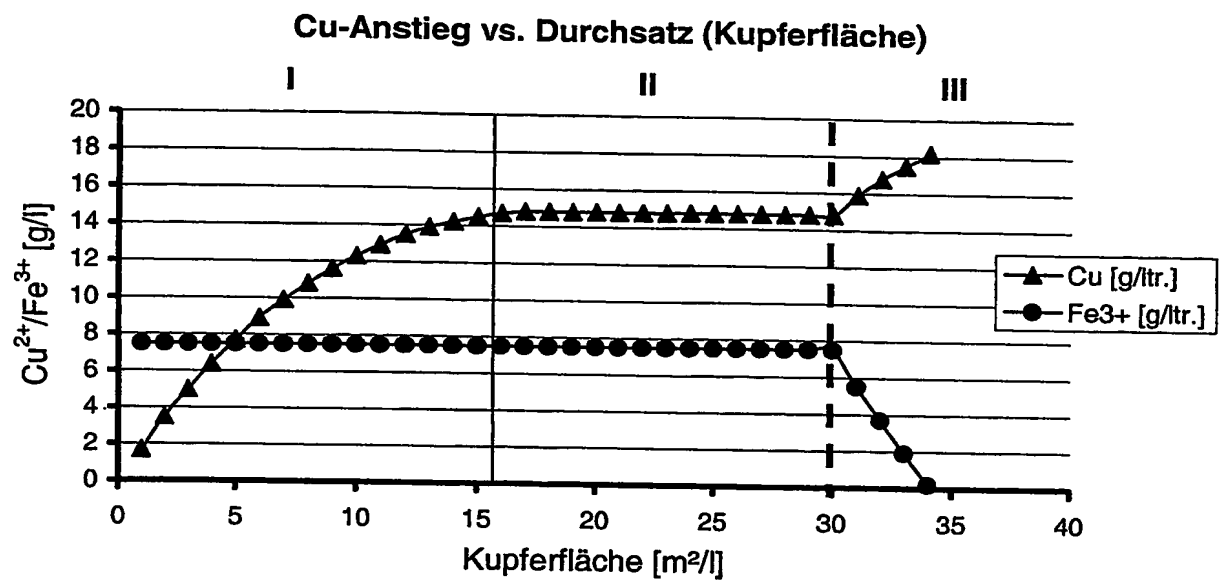


Figur 1

BEST AVAILABLE COPY



Figur 2



Figur 3